Über in 4-Stellung alkylierte 3-Pyrazolone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Alex Drews
aus Goldberg

Rostock
H. Winterberg's Buchdruckerei
1905.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

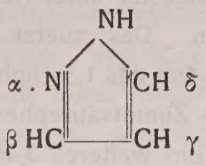
Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

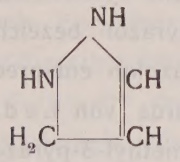
https://archive.org/details/IA41549210_0041

Theoretischer Teil.

Pyrazoline sind halbseitig hydrierte Pyrazole. Die Addition von zwei Atomen Wasserstoff an die Pyrazole kann entweder in $\alpha\beta$ oder in $\gamma\delta$ Stellung erfolgen.

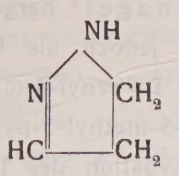


Es entstehen so zwei isomere Reihen von Pyrazolinen:



α β Pyrazolin

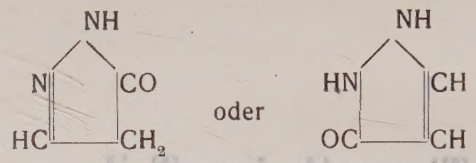
oder



γ δ Pyrazolin.

Ersetzt man in diesen 2 Wasserstoff-Atome einer Methylengruppe durch Sauerstoff, so kommt man zu den Pyrazolonen, die dementsprechend dieselben zwei isomeren Reihen bilden. Man unterscheidet 1 5-Pyrazolone — solche, bei denen Substitution von Sauerstoff

in 5-Stellung erfolgt ist — und 2. 3-Pyrazolone, die aus der Substitution von Sauerstoff in die 3-Methylengruppe hervorgegangen sind.



5 Pyrazolone 3 Pyrazolone

Als erster Repräsentant der 5-Pyrazolone wurde das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon im Jahre 1883 von Knorr[1] durch Kondensation von 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Acetessigester unter Austritt von Alkohol und Wasser erhalten. Das zuerst als solches bezeichnete 3-Pyrazolon war das 1,5-Diphenyl-3-Pyrazolon, welches Knorr[2] aus Zimmtsäurephenylhydrazid durch Destillation erhielt. Ein weiteres 3-Pyrazolon, das 1-Phenyl-3-Pyrazolon wurde fast gleichzeitig mit dem 1,5-Diphenyl-3-Pyrazolon von E. Fischer und O. Knoevenagel[3] hergestellt, welche Verbindung obige Forscher jedoch als Oxyphenylpyrazol bezeichneten. Das dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon entsprechende 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon wurde von Lederer[4] durch Oxydation des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidons mit Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid, allerdings in geringer Ausbeute, erhalten. Auch Stolz[5] beobachtete

[1]) Knorr, Ann. 238, 137.
[2]) Knorr, Ber. XX, 1107.
[3]) Fischer, Ann. 239, 201.
[4]) Lederer, Ber. XXIV, Ref. 234; XXIX, 519.
[5]) Stolz, Journ. f. pr. Chem. 55, 164.

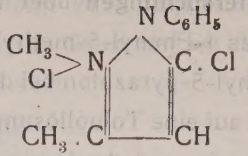
gelegentlich seiner Untersuchungen über acylierte Pyrazolone die Bildung des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons neben 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eine Toluollösung von Benzoyl- oder Acetylphenylhydrazin und Acetessigester.

Michaelis und Mayer[1] gelang es, anknüpfend an das Stolz'sche Verfahren eine Methode zur Darstellung von 3 Pyrazolonen zu finden, nach der sich diese Körperklasse in jeder Menge leicht erhalten lässt. Durch den kondensierenden Einfluss von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Monoacetylphenylhydrazin und Acetessigester erhielten oben genannte Chemiker das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon in zufriedenstellender Ausbeute. Von Michaelis und seinen Schülern wurden nun unter Benutzung beliebig substituierter Hydrazine und Acetessigestern eine ganze Reihe solcher Pyrazolone dargestellt. Mir gelang es, ausgehend von alkylierten Acetessigestern in 4-Stellung alkylierte 3-Pyrazolone herzustellen.

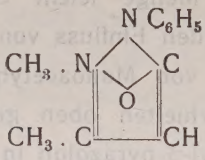
Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon erhielten A. Michaelis und H. Röhmer[2] das entsprechende 5-Chlorpyrazol. Das Chlormethylat desselben gewannen A. Michaelis und R. Pasternack[3] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin. Es wird deshalb auch Antipyrinchlorid genannt und hat die Formel.

---

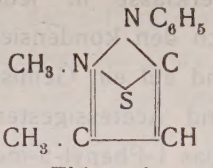
[1]) Mayer, Inaug.-Diss. Rostock 1903.
[2]) A. Michaelis und H. Böhmer, Ber. XXXI, 2907.
[3]) A. Michaelis und R. Pasternack, Ber. XXXII, 2406, [1899].



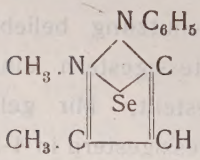
Ersetzt man in diesem Antipyrinchlorid die beiden Cl-Atome durch ein zweiwertiges Element oder Radikal so kommt man zu den „Pyrinen", deren Konstitution sich aus dem Antipyrinchlorid ergibt.



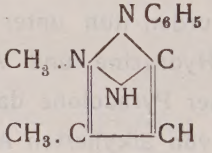
Antipyrin



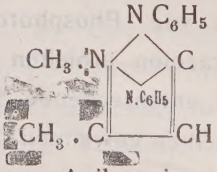
Thiopyrin



Selenopyrin



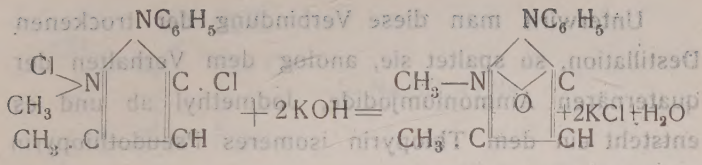
Iminopyrin



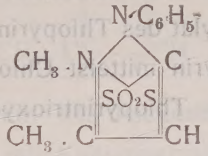
Anilopyrin.

Das Anfangsglied dieser Pyrine ist das Antipyrin selbst. A. Michaelis und R. Pasternack[1] erhielten es durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Antipyrinchlorid.

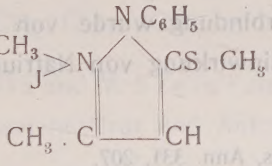
[1]) A. Michaelis und R. Pasternack, Ber. XXXII, 2406, [1899].



Auf Grund dieser Darstellung wurde von A. Michaelis die früher von Knorr diskutierte, aber wieder verworfene Betainformel aufgestellt. Das Thiopyrin entsteht nach A. Michaelis und H. Bindewald[1] durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Antipyrinchlorid. Es ist ein schön krystallisierender Körper von schwach basischem Charakter. Schweflige Säure ist ein sehr empfindliches Reagenz auf Thiopyrin, sie erzeugt in wässeriger Lösung einen gelben Niederschlag, dem wahrscheinlich die Konstitution:

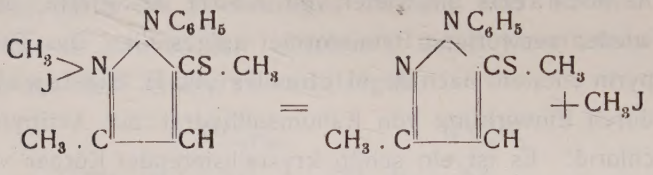


zukommt. Stark verdünnte Lösungen geben mit diesem Reagenz noch immer eine Gelbfärbung. Das Thiopyrin vereinigt sich mit Jodmethyl schon in der Kälte unter Bildung eines quaternären Ammoniumjodides von der Formel:

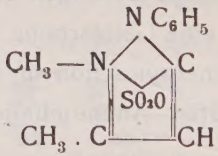


[1]) A. Michaelis und Bindewald, Ann. 320,4.

Unterwirft man diese Verbindung der trockenen Destillation, so spaltet sie, analog dem Verhalten der quaternären Ammoniumjodide, Jodmethyl ab und es entsteht ein dem Thiopyrin isomeres Pseudothiopyrin noch folgender Formel:

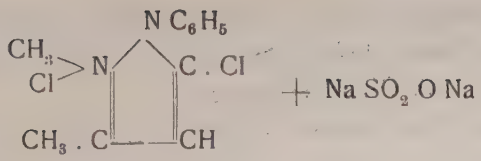


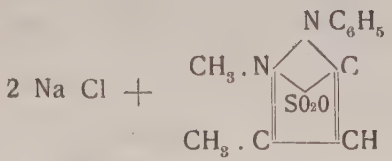
Dieses Pseudothiopyrin ist ein schwach gelb gefärbtes Öl von sehr viel schwächerem basischen Charakter wie sein isomeres, auch ist es unlöslich in Wasser. Es addiert Jodmethyl erst beim Erhitzen unter Druck und bildet so das Jodmethylat des Thiopyrins zurück. Durch Oxydation von Thiopyrin mittelst Chlor in wässeriger Lösung entsteht das Thiopyrintrioxyd von der Zusammensetzung:



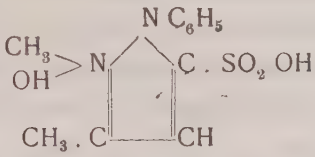
Dieselbe Verbindung wurde von A. Michaelis[1] erhalten durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Antipyrinchlorid.

[1]) A. Michaelis, Ann. 331, 207.

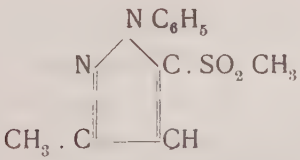




Das Trioxyd verhält sich Säuren und Alkalien gegenüber indifferent und wird von A. Michaelis als das innere Salz einer Sulfonsäure aufgefasst.



Behandelt man das Pseudothiopyrin mit Oxydationsmitteln z. B. mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung so werden zwei Sauerstoffatome aufgenommen und es bildet sich ein Sulfon von der Zusammensetzung

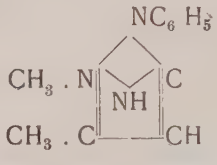


A. Michaelis und M. Stein [1] stellten das Selenopyrin aus Kaliumselenhydrat und Antipyrinchlorid dar.

[1]) A. Michaelis und M. Stein, Ann. 320,32.

Auch das Selenopyrin addiert analog dem Thiopyrin Jodmethyl und dieses Jodmethylat geht beim Erhitzen für sich über in ein Pseudoselenopyrin.

Ammoniak und Amine reagieren ebenfalls mit diesen beiden Chlor-Atomen. Stolz[1] und später A. Michaelis und E. Brust[2] kamen so zum Iminopyrin.



Aethylamin und Benzylamin wirken analog. Auch rein aromatische Amine, wie Anilin und Naphtylamin bilden mit Antipyrinchlorid Pyrine.

Das Anilopyrin wurde von A. Michaelis und A. Hepner[3] dargestellt. Diese sich vom Ammoniak ableitenden Pyrine sind starke Basen, die auf Lackmus alkalisch reagieren und Kohlensäure, besonders in feuchtem Zustande, aus der Luft anziehen.

Die entsprechenden Verbindungen der 3 Reihe haben sich ebenfalls darstellen lassen und sind von A. Michaelis und seinen Schülern eingehend untersucht.

Im Allgemeinen ist das Verhalten der 3 Pyrazolone ganz ähnlich dem der 5 Pyrazolone. Sie bilden gut kristallisierende Körper, die ebenso wie jene basische, wie saure Eigenschaften besitzen. Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure bekommt man gut charak-

[1]) Ber. XXXVI, 3279.
[2]) E. Brust, Inaug.-Diss. Rostock 1904.
[3]) A. Michaelis u. Hepner, Ber. XXXVI, 3273, 1903.

terisierte Salze, die sich aber leicht zersetzen. Es lässt sich ferner das Wasserstoffatom in 4-Stellung in den 3 Pyrazolonen leicht durch Halogen ersetzen. Mit Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, sind ebenfalls gut kristallisierende Derivate erhalten worden. Mit Diazobenzolchlorid bilden die 3-Pyrazolone 4-Azobenzolderivate. Durch Kondensation mit Benzaldehyd entstehen bei den 3-Pyrazolonen farblose, schwer lösliche Körper, während sich bei den 5-Pyrazolonen zwei verschiedene Arten von Kondensationsprodukten bilden, je nachdem entweder die beiden Wasserstoffatome in 4-Stellung mit dem Aldehyd Sauerstoff reagieren und so gefärbte Substanzen entstehen, oder aus 2 Mol. Pyrazolon je ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in 4-Stellung mit dem Sauerstoffatom eines Mol. Aldehydes in Reaktion tritt.

Kocht man die 5-Pyrazolone mit Eisenchloridlösung und fügt hierauf Chloroform hinzu, so tritt die, für die 5-Pyrazolone so charakteristische Pyrazolblaureaktion ein, während die 3-Pyrazolone diese Reaktion nicht zeigen.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1-Phenyl-5-methyl-3-Pyrazolon erhielten A. Michaelis und C. Mayer das 3-Chlorpyrazol. Dieses ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, wie die entsprechende 5-Verbindung; es siedet bei 304° C unter gewöhnlichem Druck, während das 5-Chlorpyrazol schon bei 261° C siedet.

Wie dieses ist auch das 3-Chlorpyrazol ein äusserst reaktionsfähiger Körper, der jedoch eine etwas schwächere Base darstellt, als die 5-Verbindung.

Jodalkyl wird von dem 3-Chlorpyrazol leicht addiert beim Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodalkyl unter Druck. Diese Jodalkylate reagieren ganz ähnlich wie das Antipyrinchlorid, das aus 3-Antipyrin und Phosphoroxychlorid erhalten wird.

Dieses 3-Antipyrin erhielten A. Michaelis und C. Mayer durch Anlagerung von Jodmethyl an das 3-Pyrazolon und Abspaltung von Jodwasserstoff. Es zeigt alle dem 5-Antipyrin eigentümlichen Reaktionen.

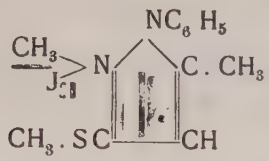
In Wasser ist es leicht löslich und wird durch conc. Alkali aus dieser Lösung abgeschieden. Ferner giebt es die dem isomeren Antipyrin charakteristische blutrote Färbung mit verdünnter Eisenchloridlösung.

Das 3-Thiopyrin entsteht nach A. Michaelis u. C. Mayer[1] aus dem Jodmethylat des 3-Chlorpyrazols, mit Kaliumsulfhydrat. Es ist später von A. Michaelis und W. Hahn[2] eingehend untersucht worden.

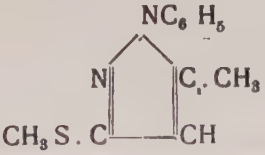
Auch dieses Thioprin ist der isomeren 5-Verbindung in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, es reagiert auf Lackmus neutral und bildet mit Säuren Salze; in Wasser ist es schwer löslich, mit schwefliger Säure gibt es die dem Thiopyrin charakteristische Gelbfärbung.

[1]) C. Mayer, Inaug.-Diss. Rostock 1904.
[2]) A. Michaelis und W. Hahn, Ann. 338, 292.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das 3-Thiopyrin, wie die 5-Verbindung, zu einer quaternären Ammoniumbase von der Zusammensetzung.[1]



Durch Erhitzen dieses Jodmethylates für sich im luftverdünnten Raum spaltet sich das am zweiten Stickstoffatom haftende Jodmethyl ab und es resultiert das 3-Pseudothiopyrin.

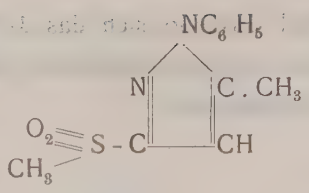


Durch Oxydation mit Chlor geht das 3-Thiopyrin, analog dem isomeren 5-Thiopyrin, in das Trioxyd über. Dasselbe Trioxyd erhielten A. Michaelis und Hahn auch wie in der 5-Reihe aus Antipyrinchlorid und Natriumsulfit in wässeriger Lösung.

Oxydation des 3-Pseudothiopyrins erfolgt unter Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff und Bildung eines Sulfons von der Zusammensetzung

---

[1]) Hahn, Inaug.-Diss. Rostock 1905.



Hieraus geht deutlich hervor, dass zwischen der 3- und 5-Reihe der Pyrazolone grosse Analogieen bestehen.

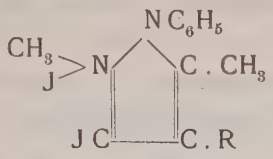
In ähnlicher Weise wurde auch ein 3-Selenopyrin dargestellt, das sich analog der 5-Verbindung verhält. Das Dibromid desselben zeigt eine eigentümliche Spaltung, indem es durch Natriumcarbonat, unter teilweiser Reduktion zu Selenopyrin in das Brommethylat des 1-Phenyl-5-Methylpyrazol, Selendioxyd und Bromwasserstoffsäure gespalten wird.

Das 1-Phenyl-3,4-Dimethyl-5-pyrazolon wurde von L. Knorr und A. Blank[1] aus Phenylhydrazin und Methylacetessigester dargestellt. Das entsprechende 5-Chlorpyrazol wurde von A. Michaelis, U. Voss[2] und H. Moeller[3] untersucht. Ich erhielt das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon aus Monoacetylphenylhydrazin und Methylacetessigester unter dem kondensierenden Einfluss von Phosphortrichlorid. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf dieses 3-Pyrazolon kam ich zum 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrazol.

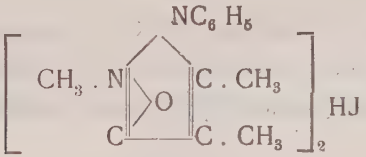
In ähnlicher Weise erhielt ich vermittelst des Aethylacetessigester das 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyra-

[1]) L. Knorr und A. Blank. Ber. XVII, 2050.
[2]) A. Michaelis und U. Voss, Ber. XXXIV, 1299.
[3]) H. Moeller, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

zolon und aus diesem durch Phosphoroxychlorid das entsprechende 3-Chlorpyrazol. Lässt man auf diese alkylierten 3-Chlorpyrazole Jodmethyl einwirken, so erhält man nicht die Jodmethylate von 3-Chlorpyrazolen, sondern die Jodmethylate der 3-Jodpyrazole.

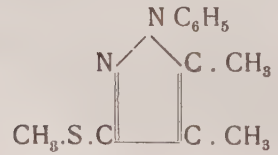


Ebenfalls abweichend verhalten sich die jodwasserstoffsauren Salze der 4-Alkyl-3-Antipyrine. Sie zersetzen sich zum Teil beim Kochen mit Wasser. Während das 1-Phenyl-4,5-Dimethyl-3-Antipyrin nach dem Fällen mit Aether aus absolut alkoholischer Lösung bei 176° schmilzt, kristallisiert aus der wässerigen Lösung dieses Salzes ein Körper vom Schmelzpunkt 83° C aus, dem nach den Analysenresultaten die Formel

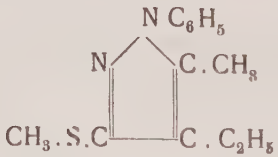


zukommt. Auch die 4-Aethylverbindung zeigt ein analoges Verhalten. Das jodwasserstoffsaure Aethyl-3-Antipyrin schmilzt bei 175° Aus Wasser scheidet sich eine schön kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 130° C aus.

In ähnlicher Weise erhielt ich aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-jodpyrazols das 1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-2,3-thiopyrazol, oder auch Methyl-2,3-Thiopyrin, indem ich nach der von A. Michaelis und Besson[1] für die 5-Thiopyrine angegebenen Methode eine heisse, wässerige Lösung des genannten Jodmethylats mit einer konzentrierten Lösung von reinem Kaliumsulhydrat versetzte. Es scheidet sich so alsdann das Methyl-2,3-thiopyrin in schönen weissen, bei 103° C schmelzenden Kristallen ab. Es zeigt sämtliche Reaktionen der Thiopyrine. Mit Jodmethyl vereinigt es sich schon in der Kälte zu einem bei 175° C schmelzenden Jodmethylat, welches bei der Destillation im Vakuum das Methyl-Pseudo-3-Thiopyrin gibt von der Formel



Es stellt einen bei 40° C schmelzenden, in langen weissen Nadeln kristallisierenden Körper dar. Ein entsprechendes Pseudothiopyrin von der Zusammensefzung:



wurde durch Destillation des Jodmethylates des 1-Phenyl-4-aethyl-3,5-dimethyl-2,3-Thiopyrin gewonnen.

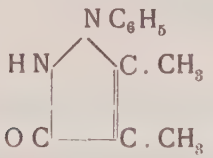
[1]) A. Michaelis und Besson, Ann. 331, 197.

I.

Experimenteller Teil.

Das nötige Monoacetylphenylhydrazin wurde erhalten, indem man 100 gr. Phenylhydrazin in kleinen Portionen unter guter Kühlung mit 50 gr. Essigsäureanhydrid versetzte. Das noch heisse Reaktionsprodukt wurde in siedendes Wasser gegossen. Es trat sofort vollkommene Lösung ein, bei deren Erkalten sich das Monoacetylphenylhydrazin in schwach gelb gefärbten Blättchen abschied, vom Schmelzpunkt 128° C.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon



$C_{11} H_{12} N_2 O$. Mol. Gew. 188.

Zur Darstellung des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolons wurden in einem Rundkolben zu 1 Mol. Monoacethylphenylhydrazin und 1 Mol. Methylacetessigester lang-

sam, in Zwischenräumen und unter jedesmaligem Umschütteln 1½ Mol. Phosphortrichlorid gegeben, wobei jedesmal heftiges Aufschäumen stattfand. Um die Einwirkung vollständig zu machen, wurde das Reaktionsprodukt noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt.

Sobald das Aufschäumen nachgelassen hatte und der Kolbeninhalt zu einer zähen, gelblichen Masse erstarrt war, wurde dieser zur Reinigung in 10 % H Cl gelöst und das Pyrazolon durch Neutralisation mit Ammoniak aus der sauren Lösung abgeschieden. Bei zu langem Erhitzen auf dem Wasserbade fand Verharzung statt. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wurde sie noch aus heissem Eis-Essig umkristallisiert und schmolz dann bei 254° C.

Das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon bildet kleine weisse Nadeln und zeigt analog dem in 4-Stellung nicht methylierten 3-Pyrazolon saure und basische Eigenschaften.

Es löst sich in verdünnter Natronlauge und in verdünnten Säuren; in Wasser ist es unlöslich und schwer löslich in Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

1) 0,1756 g angewandter Substanz gaben 0,1060 g H_2O und 0,4516 g CO_2

2) 01242 g angewandter Substanz gaben 0,0747 g H_2O und 0,3190 g CO_2

Berechnet für: $C_{11} H_{12} N_2 O$	Gefunden:
C = 70,21 %	1) C = 70,13 %
H = 6,38 „	H = 6,70 „
	2) C = 70,04 „
	H = 6,68 „

Bestimmung der Dampfdichte.

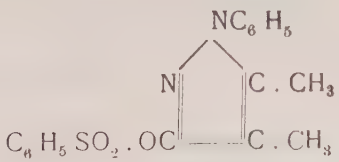
Die Bestimmung wurde ausgeführt nach dem Verfahren von V. Meyer unter Anwendung eines Schwefelbades.

0,0910 g Substanz verdrängten 11,2 cm Luft bei 22° und 767,5 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
M = 188,0	M = 197,06
Dichte: = 6,51	Dichte: = 6,82

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-benzolsulfopyrazolon



Benzolsulfochlorid setzt sich mit dem 3-Pyrazolon unter Austritt von Chlorwasserstoff um. Zur Darstellung dieses Benzolsulfons schüttelt man in einem Scheidetrichter 1 Mol. des 1-Phenyl-4.5-dimethyl-3-pyra-

zolons in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid, wobei sich nach einiger Zeit das Benzolsulfon als dunkelgelbes Öl abscheidet, das durch Reiben mit einem Glasstab kristallinisch erstarrt.

Durch Umstristallisieren aus Alkohol erhält man schöne weisse Nadeln, die bei 97° C schmelzen.

Schwefelbestimmung nach Carius.

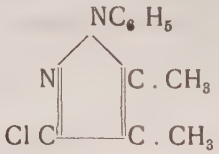
0,1134 g Substanz 0,0830 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3S$.	Gefunden:
9,75 % S	10,05 % S.

$C_{17}H_{16}N_2O_3S$ — Mol. Gew. = 328.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Phenyl-dimethyl-3-pyrazolon.

1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrazol.



$C_{11}H_{11}N_2Cl$. Mol. Gew. 206,5.

5 g des Methyl-3-pyrazolons wurden entspsechend den Angaben von C. Mayer[1] mit 12 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 210° C erhitzt. Der Rohrinhalt besteht aus einem dunkel braungefärbten harzigen Öl. Um das überschüssige Phos-

[1]) C. Mayer, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

phoroxychlorid zu zerstören, wird das Reaktionsprodukt vorsichtig in kleinen Portinen auf Eis gegossen, wobei das gebildete Chlorpyrazol sich als dunkel gefärbtes Öl abscheidet. Die überstehende Flüssigkuit wird zunächst mit Natronlauge und dann mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt. Die alkalische Flüssigkeit wird von dem am Boden liegenden Öl vorsichtig abgegossen und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung trocknet man mit entwässertem Kaliumcarbonat, verjagt den Aether und reinigt den Rückstand durch Destillation unter vermindertem Druck. Bei 15 mm und 181° C geht das Chlorpyrazol als hellgelbes Öl in die Vorlage über.

Nach einigem Stehen oder durch Reiben mit einem Glasstab erstarrt das Destillat zu einer weissen Kristallmasse. Der so erhaltene Körper ist vollkommen analysenrein, löst sich in starker Salzsäure auf, wird jedoch auf Zusatz von Wasser aus der sauren Lösung wieder ausgeschieden; in Natronlauge ist er unlöslich.

Das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrozol ist, wenn auch schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig, ein Verhalten, das auch zur Reinigung benutzt werden kann. Es löst sich in Aether, Alkohol und schmilzt bei 34° C.

Stickstoffbestimmung.

0,1608 g Substanz gaben bei 20° C und 768 mm Barom. 19,0 ccm N.

Berechnet für $C_{11} H_{11} N_2 Cl$.	Gefunden:
13,55 % N	13,66 % N

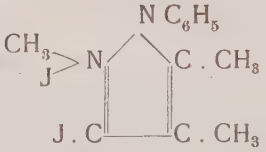
Chlorbestimmung nach Carius.

0,1806 g Substanz gaben 0,1228 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2Cl$	Gefunden:
17,19 % Cl	16,81 % Cl

Einwirkung von Jodmethyl auf 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrazol.

Jodmethylat des 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-jodpyrazols.



$C_{12}H_{14}N_2J_2$ Mol. Gew. 440.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Chlorpyrazol entstand nicht das erwartete Jodmethylat des Chlorpyrazols, sondern das Jodmethylat des Jodpyrazols.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Chlorpyrazol mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur 12 Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einem dunkel rot gefärbten Öl, welches nach dem Öffnen der Röhre zu einer dunkel gefärbten Kristallmasse erstarrte. Diese wurde zur Reinigung aus Alkohol unter Zugabe von einigen Tropfen schwefliger Säure umkristallisiert, oder

in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt.

Es entstanden so schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 217° C schmolzen.

Jodbestimmung des in wässeriger Lösung durch Silbernitrat fällbaren Jods.

0,2334 g Substanz gaben 0,1244 g AgJ

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2J_2$	Gefunden:
J = 28,86 %	J = 28,80 %

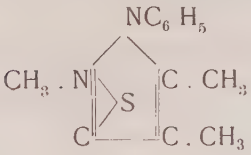
Bestimmung des gesamten Jods nach Carius.

0,2070 g Substanz gaben 0,2220 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2J_2$	Gefunden:
J_2 = 57,72 %	J_2 = 57,94 %

1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-3-thiopyrazol.

Methyl-2,3-thiopyrin.



$C_{12}H_{14}N_2S$. Mol. Gew. 218.

Zur Darstellung des Methyl-3-thiopyrins wurde das von A. Michaelis und A. Besson[1] für die

[1]) A. Besson, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

entsprechende 2-5-Verbindung angegebene Verfahren angewandt.

Man löst 2 Mol. Kaliumsulfhydrat in Wasser, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, um das noch vorhandene Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfhydrat überzuführen und fügt hierzu 1 Mol. des Jodmethylats vom 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-jodpyrazols in wässeriger Lösung. Um eine quantitative Ausbeute zu erzielen wendet man Kaliumsulfhydrat im Überschuss an; jedenfalls muss das Reaktionsgemisch alkalisch reagieren. Unter starkem Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt sofort Reaktion ein. Das Methyl-3-thiopyrin scheidet sich in weissen Kristallen ab, die aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 103° C zeigen.

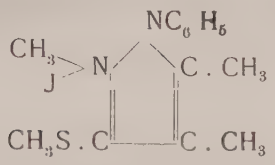
Es ist leicht löslich in konz. Salzsäure, heissem Wasser, Chloroform, Alkohol und Benzol; auch wird es aus der heissen salzsauren Lösung durch verdünnte Natronlauge wieder gefällt. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung entsteht durch Zusatz von schwefliger Säure ein gelber Niederschlag.

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,2160 g Substanz gaben 0,2324 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2S$	Gefunden:
$S = 14{,}67\,\%$	$S = 14{,}77\,\%$

Jódmethylat des Methyl-3-Thiopyrins.



$C_{13}\ H_{17}\ N_2\ SJ.$ Mol. Gew. 360.

Das Methyl-3-Thiopyrin vereinigt sich mit Jodmethyl schon in der Kälte unter Bildung einer quaternären Ammoniumverbindung.

Man löst das Thiopyrin in absolutem Alkohol, fügt zu der alkoholischen Lösung einen Überschuss von Jodmethyl und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade um die Reaktion zu vervollständigen. Aether fällt aus dem Reaktionsgemisch das Jodmethylat als weisses Pulver aus. Durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Aether erhält man es rein. Es schmilzt bei 175° C und ist löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

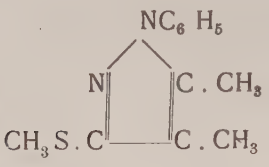
Jodbestimmung.

0,2038 g Substanz gaben 0,1328 g Ag J.

Berechnet für $C_{13}\ H_{17}\ N_2\ SJ$	Gefunden:
J = 35,27 %	J = 35,21 %

1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-thiomethylpyrazol.

Methyl-pseudo-3-thiopyrin.



$C_{12} H_{14} N_2 S.$ Mol. Gew. 218.

Erhitzt man das Jodmethylat des Methyl-3-thiopyrin für sich, so geht es unter Abspaltung von Jodmethyl in das isomere Methyl-Thiomethylpyrazol über.

Zu diesem Zweck unterwirft man das obengenannte Jodmethylat in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage der Destillation im luftverdünnten Raum. Unter lebhaftem Aufschäumen geht die Abspaltung von Jodmethyl vor sich. Zwischen 200 und 210° C und 20 mm Druck destillierte das gebildete Methyl-3-pseudothiopyrin in die Vorlage als dunkel gefärbtes Öl über.

Es wurde nochmals im luftverdünnten Raum destilliert und siedete dann bei 20 mm Druck zwischen 205 und 208° C. Das so erhaltene Destillat ist ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach einigem Stehen zu einer weissen Kristallmasse erstarrt. Aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, kristallisiert es in weissen langen Nadeln, die bei 40° C schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser und Natronlauge, schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

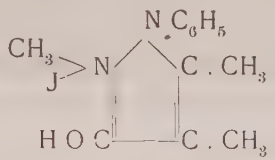
Schwefelbestimmung nach Carius.

0,1675 g Substanz gaben 0,1822 g $BaSO_4$

Berechnet fü $C_{12}H_{14}N_2S$ Gefunden:
$S = 14{,}67\,\%$ $S = 14{,}92\,\%$

Jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-2,4,5-trimethyl-2,3-oxypyrazol.

Jodwasserstoffsaures Methyl-3-Antipyrin.



$C_{12}H_{15}N_2OJ$ Mol. Gew. 330.

Erhitzt man das 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im Einschmelzrohr 12 Stunden im Wasserbade, so lagert sich Jodmethyl an das 2 Stickstoffatom und es entsteht das Jodmethylat des Methyl-3pyrazolons, das zugleich das jodwasserstoffsaure Salz des Methyl-3-Antipyrins darstellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit absolutem Alkohol aus der Röhre herausgespült, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und das zurückbleibende dunkel rote Öl zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods wiederholt mit Aether zerrieben. Es entstand so eine hellgelbe feinkörnige Masse, die zur Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt wurde. Das jodwasserstoffsaure Methyl-3-Antipyrin schmilzt bei 176° C. Durch Wasser wird dieses Salz teilweise zersetzt. Lässt man seine wässerige Lösung langsam verdunsten,

so erhält man einen hellgelben pulverigen Körper vom Schmelzpunkt 75° C. Die Analyse des aus Wasser kristallisierten Salzes ergab 24,5 % J. Dies Analysenresultat lässt auf Anlagerung von 1 Mol. Jodmethyl an 2 Mol. Methyl-3-pyrazolon schliessen.

Es ist also so ein basisch jodwasserstoffsaures Salzes des 3-Methylantipyrins entstanden, so dass beim Umkristallisieren des neutralen Salzes $^1/_2$ Mol. HJ abgespalten wird.

Jodbestimmung des bei 176° C schmelzenden Salzes.

0,2100 g Substanz gaben 0,1506 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_2OJ$	Gefunden:
J = 38,48 %	J = 38,74 %

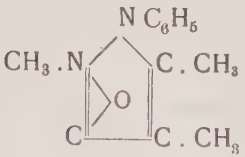
Jodbestimmung des aus Wasser umkristalliserten Salzes.

0,1692 g Substanz gaben 0,0768 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,51 %	J = 24,52 %

1-Phenyl-2-4-5-trimethyl-2,3-oxypyrazol.

Methyl-3-Antipyrin.



$C_{12}H_{14}N_2O$ Mol. Gew. 202.

Eine wässerige Lösung des oben beschriebenen jodwasserstoffsauren Methyl-3-Antipyrins wurde mit

starker Natronlauge versetzt. Es schied sich dann ein fischig riechendes Öl ab, das dem Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine dunkel gefärbte Kristallmasse, das Methyl-3-Antipyrin. Durch Umkristallisieren aus heissem Ligroin wurde es in schönen weissen Blättchen erhalten, die bei 97 ° C schmolzen.

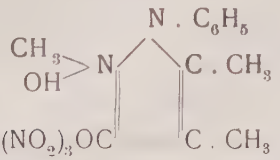
Das 1-Phenyl-2-4-5-trimethyl-2,3-oxypyrazol ist in verdünnter Salzsäure schon in der Kälte löslich. Durch verdünnte Natronlauge wird es aus der dieser Lösung nicht gefällt, weil es in Wasser löslich ist, wohl aber durch konzentrierte Natronlauge. In der Kälte löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Benzol.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2802 gr Substanz gaben 0,1784 gr H_2O und 0,7330 gr CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C = 71,28 %	C = 71,34 %
H = 6,93 „	H = 7,07 „

Pikrat des Methyl-3-Antipyrins.



$C_{18}H_{17}N_5O_8$ Mol. Gew. 431.

Wie Jodwasserstoffsäure, so wird auch Pikrinsäure leicht von Antipyrin addiert. Zur Darstellung des Pikrats fügt man zur Lösung von 1 Mol. Antipyrin in Aether eine ätherische Lösung von 1 Mol. Pikrinsäure. Durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab fällt dann das Salz aus. Es ist leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Pikrat schmilzt bei 103° C.

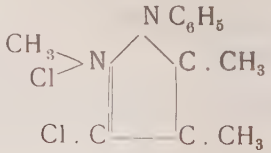
Stickstoffbestimmung.

0,1678 gr Substanz gaben bei 15° C und 767 mm Barom. 23,5 ccm N.

Berechnet für $C_{18} H_{17} N_5 O_8$: N = 16,2 % Gefunden: N = 16,5 %

Chlormethylat von 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-chlorpyrazol

Methyl-3-Antipyrinchlorid.



$C_{12} H_{14} N_2 CL_2$ Mol. Gew. 257.

Dieses 3-Antipyrinchlorid erhält man analog den 5-Antipyrinchloriden [1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methyl-3-Antipyrin.

Zur Darstellung erhitzt man 1 Mol. Methyl-3-Antipyrin mit 1½ Mol. Phosphoroxychlorid 3 Stunden

[1]) A. Michaelis u. R. Pasternack: Ber. XXXII, 2398.

auf 107° C. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in kaltes Wasser eingetragen um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören. Dabei ging das gebildete Methyl-3-Antipyrinchlorid in Lösung, während sich eine kleine Menge Chlorpyrazol als gelbgefärbtes Öl abschied. Die Bildung dieses Nebenproduktes erklärt sich durch Abspaltung von Chlormethyl aus dem schon gebildeten Methyl-3-Antipyrinchlorid. Die wässerige Lösung wurde mit Natronlauge versetzt und mit Soda neutralisiert, durch Ausschütteln mit Aether vom Chlorpyrazol befreit und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dem Trockenrückstand, der ausser dem Antipyrinchlorid anorganische Salze enthält, wurde ersteres durch Auskochen mit absolutem Alkohol entzogen. Nach genügender Konzentration wurde die alkoholische Lösung mit viel wasserfreiem Aether versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab schied sich das Methyl-3-Antipyrinchlorid als weisses Pulver ab, das abfiltriert, auf eine Tonplatte gestrichen im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Verbindung schmilzt bei 94° C und ist sehr hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und ist unlöslich in Aether. Die Eisenchloridreaktion des Antipyrin giebt sie nicht mehr.

Chlorbestimmung.

0,2014 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,1092 g Ag Cl.

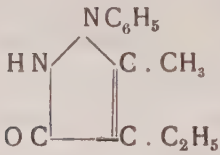
Berechnet für $C_{12} H_{14} N_2 Cl_2$: Cl = 13,8 %

Gefunden: Cl = 13,4 %

II.

1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon.

Aethyl-3-pyrazolon.



$C_{12}H_{14}N_2O$ Mol. Gew. 202.

Das 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon wurde analog dem oben beschriebenen 1-Phenyl-4,5-dimethyl-3-pyrazolon dargestellt aus Monoacetylphenylhydrazin, Aethylacetessigester und Phosphortrichlorid.

Zu einem Gemisch von 1 Mol. Monoacetylphenylhydrazin und 1 Mol. Aethylacetessigester gibt man vorsichtig $1^1/_2$ Mol. Phosphortrichlorid in kleinen Portionen. Auch ist hier wie bei der Dimethylverbindung nach jedesmaliger Zugabe Umschütteln nötig und erst mit weiterem Zusetzen fortzufahren, wenn das anfangs stattgefundene Aufschäumen vollständig verschwunden ist.

Nachdem so die berechnete Menge Phosphortrichlorid zugegeben ist, wird die Reaktionsmasse noch kurze

Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald der Kolbeninhalt zähflüssig geworden ist, ist die Einwirkung beendet und ein weiteres Erhitzen veranlässt nur Verharzung. Nach dem Erkalten des Kolbens bringt man das Reaktionsprodukt durch Kochen mit 10 % Salzsäure in Lösung und fällt durch Neutralisation mit Ammoniak das 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon wieder aus. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man die Verbindung aus Eisessig um, und erhält so schöne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 172° C.

Das 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon ist löslich in Säuren und Basen; ausserdem löst es sich noch in Alkohol, Benzol, Toluol und ist unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1604 g Substanz gaben 0,1020 g H_2O und 0,4208 g CO_2.

Berechnet für $C_{12} H_{14} N_2 O$:	Gefunden:
C = 71,2 %	C = 71,5 %
H = 6,9 „	H = 7,0 „

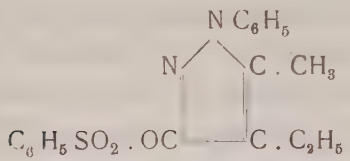
Stickstoffbestimmung.

0,1702 g Substanz gaben bei 19° C und 764 mm Barom. 20,3 ccm N.

Berechnet für $C_{12} H_{14} N_2 O$:	Gefunden:
N = 13,8 %	N = 13,7 %

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon.

1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-benzolsulfopyrazolon.



$C_{18}H_{18}N_2O_3S$ Mol. Gew. 342.

Das Aethyl-3-pyrazolon wird zur Darstellung des Benzolsulfons in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Wasser versetzt und mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid im Scheidetrichter geschüttelt, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden ist, wobei sich das Benzolsulfon in dunkel gefärbten Öltröpfchen abscheidet. Durch Reiben mit einem Glasstab erhält man die Verbindung fest; aus Alkohol kristallisiert sie in feinen weissen Nadeln, die bei 74° C schmelzen.

Schwefelbestimmung nach Carius.

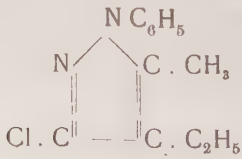
0,1751 g Substanz gaben 0,1162 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_3S$:	Gefunden:
S = 9,35 %	S = 9,11 %

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Aethyl-methyl-3-pyrazolon.

1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-chlorpyrazol.

Aethyl-3-chlorpyrazol.



$C_{12}H_{13}N_2Cl$ Mol. Gew. 220,5.

Das Aethyl-3-chlorpyrazol entsteht wie das oben beschriebene Methyl-3-chlorpyrazol durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Aethyl-3-pyrazolon.

Zur Darstellung erhitzt man 5 g Aethyl-3-pyrazolon (1 Mol.) mit 12 g Phosphoroxychlorid ($1^1/_2$ Mol.) 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 210° C. Das hierbei gebildete dunkel gefärbte Öl wird zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorides auf Eis gegossen und erstarrt hierbei durch energisches Rühren mit einem Glasstab zu einem dunkelgrau gefärbten Pulver. Zur vollständigen Abscheidung des Chlorpyrazols wird die überstehende wässerige Flüssigkeit mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das Chlorpyrazol abfiltriert, auf einer Tonscherbe getrocknet und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so die Verbindung in langen, schwachgelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 92.° C.

Chlorbestimmung nach Carius.

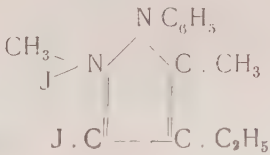
0,1298 g Substanz gaben 0,0833 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{12} H_{13} N_2 Cl$: Cl = 16,09 %

Gefunden: Cl = 15,86 %

Einwirkung von Jodmethyl auf 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-chlorpyrazol.

Jodmethylat des 1-Phenyl-4aethyl-5-methyl-3-jodpyrazols.



$C_{13} H_{16} N_2 J_2$ Mol Gew. 454.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Aethyl-3-chlorpyrazol wird das in 3-Stellung befindliche Chlor analog der früher beschriebenen Methylverbindung durch Jod ersetzt unter gleichzeitiger Anlagerung von Jodmethyl an das 2 Stickstoffatom. Zur Darstellung dieses Jodmethylates des Jodpyrazols wird das Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl bei Wasserbadtemperatur 12 Stunden im Rohr erhitzt. Durch Lösen des Rohrinhalts in wenig absolutem Alkohol und Fällen des Jodmethylats mit wasserfreiem Aether erhält man es als hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 190° C.

Jodbestimmung des in wässeriger Lösung durch Silbernitrat fällbaren Jods.

0,1762 g Substanz gaben 0,0922 g Ag J.

Berechnet für $C_{13} H_{16} N_2 J_2$:	Gefunden:
J = 27,97 %	J = 28,27 %

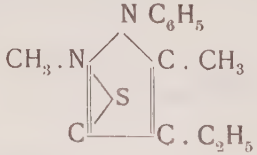
Bestimmung des gesamten Jods nach Carius:

0,1528 g Substanz gaben 0,1570 g Ag J.

Berechnet für $C_{13} H_{16} N_2 J_2$:	Gefunden:
J_2 = 55,9 %	J_2 = 55,5 %

1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-aethyl-3-thiopyrin.

Aethyl-3-Thiopyrin.



$C_{13} H_{16} N_2 S$ Mol. Gew. 232.

Die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Jodmethylat des Aethyl-3-jodpyrazols verläuft ganz ähnlich wie bei der entsprechenden Methyl-Verbindung.

Man löst 2 Mol. Kaliumsulfhydrat in wenig Wasser, sättigt diese Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt sie zu einer heissen, nicht zu verdünnten wässerigen Lösung von 1 Mol. des Jodmethylats des Aethyl-3-jodpyrazols. Zweckmässig wendet man einen kleinen Überschuss von Kaliumsulfhydrat an, so dass das Reaktionsgemisch auf Lakmus alkalisch reagiert. Unter vorübergehender Grünfärbung tritt Reaktion ein. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Salzlösung das Thiopyrin in feinen Nadeln ab. Das Aethyl-3-Thiopyrin ist löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol. Aus heissem Wasser umkristallisiert, schmilzt es bei 120° C.

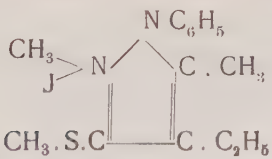
Schweflige Säure ruft in konzentrierter wässeriger Lösung eine gelbe Färbung hervor und charakterisiert somit diese Verbindung als Thiopyrin.

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,2256 g Substanz gaben 0,2310 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2S$:	Gefunden:
$S = 13{,}79\ \%$	$S = 14{,}05\ \%$

Jodmethylat des Aethyl-3-Thiopyrin.



$C_{14}H_{19}N_2S.J$ Mol. Gew. 374.

Zur Darstellung dieses Jodmethylates löst man das Aethyl-3-Thiopyrin in absolutem Alkohol und erwärmt nach Zugabe einer etwas mehr als berechneten Menge Jodmethyl noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Durch Zugabe von wasserfreiem Aether zu der durch Einengen auf dem Wasserbade konzentrierten Lösung fällt das Jodmethylat des Aethyl-3-Thiopyrin als gelbes Pulver aus. Nach nochmaligem Lösen und Fällen erhält man die Verbindung vollkommen :weiss und analysenrein. Sie schmilzt bei 108° C, ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und unlöslich in Aether.

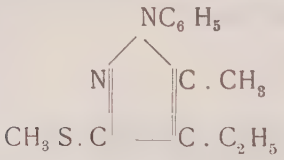
Jodbestimmung.

0,2429 g Substanz gaben 0,1522 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,95 %	J = 33,85 %

1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-thiomethylpyrazol.

Aethyl-3-Pseudothiopyrin.



$C_{13} H_{16} N_2 S.$ Mol. Gew. 232.

Durch Erhitzen des oben beschriebenen Jodmethylates des Aethyl-3-thiopyrins für sich, spaltet sich Jodmethyl in 2-Stellung ab und es entsteht ein dem Aethyl-3-Thiopyrin isomeres Aethyl-3-Thiomethylpyrazol.

Zur Gewinnung dieses Körpers unterwirft man das Jodmethylat des Aethyl-3-thiopyrins der Destillation im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Kölbchens mit angeschmolzener Vorlage. Beim Destillieren entweicht zunächst unter Aufschäumen das Jodmethyl und bei 12 mm Druck und 160—165° C geht das Aethyl-Pseudo-3-thiopyrin über. Es stellt ein hellgelbes Öl dar, welches nach abermaliger Destillation vollständig farblos wird, sich aber am Licht bald wieder gelb färbt.

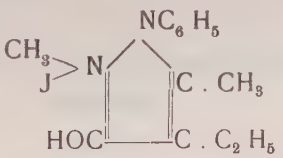
Schwefelbestimmung nach Carius.

0,1902 g Substanz gaben 0,1954 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 13,79 %	S = 14,10 %

Jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-2,5-dimethyl-4-aethyl-2,3-oxypyrazol.

Jodwasserstoffsaures Aethyl-3-Antipyrin.

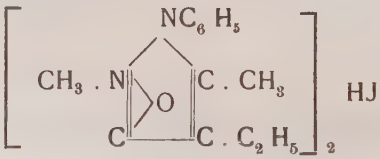


$C_{13}H_{17}N_2OJ$. Mol. Gew. 344.

1 Mol. des 1-Phenyl-4-aethyl-5-methyl-3-pyrazolon wird mit einem Überschuss von Jodmethyl im Einschmelzrohr 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Pyrazolon bildet sich jodwasserstoffsaures Antipyrin, ein dunkel gefärbtes Öl, das nach dem Öffnen der Röhre zu einer dichten

Kristallmasse erstarrt. Diese wird mit Alkohol aus der Röhre herausgespült, der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft und das wieder ölige jodwasserstoffsaure Antipyrin mehrere Male mit Aether verrieben.

Auf diese Weise erhält man die Verbindung als weisse, feinkörnige Masse, die in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt den Schmelzpuekt 175° C zeigt. Wie das jodwasserstoffsaure Methyl-3-Antipyrin, so wird auch dieses Salz der Aethylverbindung durch Umkristallisieren aus Wasser zerlegt. Die so gewonnenen schön ausgebildeten Kristalle von der Formel:



schmelzen bei 130° C. Wiederholte Analysen gaben folgende Daten:

0,1140 g	Substanz	gaben	0,0490 g	Ag J	23,2 % J
0,2494 „	„	„	0,1062 „	„ „	23,0 „ J
0,1724 „	„	„	0,0728 „	„ „	22,8 „ J
0,1758 „	„	„	0,0742 „	„ „	22,8 „ J
0,1842 „	„	„	0,0780 „	„ „	22,8 „ J

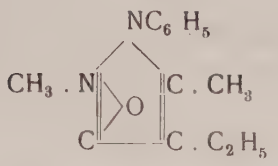
Jodbestimmung des bei 175° C schmelzenden Salzes.
0,1796 g Substanz gaben 0,1212 g Ag. J.

Berechnet für $C_{13} H_{17} N_2 OJ$: J = 36,90%

Gefunden: J = 36,46%

1-Phenyl-2-5-Dimethyl-4-aethyl-2-3-oxypyrazol.

Aethyl-3-Antipyrin.



$C_{13}\ H_{16}\ N_2\ O$ Mol. Gew. 216.

Durch Anlagerung von Jodmethyl an das Aethyl-3-pyrazolon erhält man das oben beschriebene Jodmethylat dieses Pyrazolons. Es ist zugleich das jodwasserstoffsaure Salz des Aethyl-3-Antipyrin. Aus dieser oben beschriebenen Verbindung isoliert man das Aethyl-3-Antipyrin durch Abspaltung von Jodwasserstoffsäure in wässeriger Lösung vermittelst concentriertem Alkali. Es scheidet sich das Antipyrin als gelbes Öl ab und wird dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Aethyl-3-Antipyrin als schwach gefärbte Krystallmasse; durch Umkrystallisieren aus heissem Ligroin erhält man es rein. Schmelzpunkt 64° C.

Das Aethyl-3-Antipyrin ist in verdünnter Salzsäure bei geringem Erwärmen löslich, mit verdünnter Natronlauge nicht fällbar, wohl aber mit concentrirter Natronlauge. Es löst sich in der Kälte in Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser.

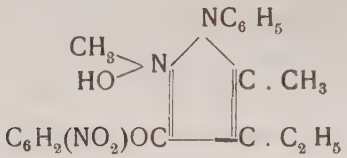
Kohlenwasserstoffbestimmung

0,2038 g Substanz gaben 0,1323 g H_2O und 0,5418 g CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O$: C = 72,2 %; H = 7,4 %

Gefunden: C = 72,5 %; H = 7,2 %

Pikrat des Aethyl-3-Antipyrin.



$C_{19}H_{19}N_5O_8$. Mol. Gew. 445.

Lässt man in ätherischer Lösung 1 Mol. Pikrinsäure auf 1 Mol. Aethyl-3-Antipyrin einwirken, so scheidet sich das Pikrat als gelbes Pulver ab. Im Gegensatz zu dem jodwasserstoffsauren Salz des Aethyl-3-Antipyrin ist es gegen Wasser beständig und lässt sich daraus umkristallisieren. Man erhält es so in schönen gelben Kristallen, die bei 83° C schmelzen. Das Pikrat ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Aether.

Stickstoffbestimmung.

0,1839 g Substanz gaben bei 22° C und 766 mm. Barom 25,5 ccm. N.

Berechnet für $C_{19}H_{19}N_5O_8$: N = 15,7 %

Gefunden: N = 15,8 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu dürfen für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die in überaus liebenswürdiger Weise mir erteilten wertvollen Ratschläge.